

DERWENT-ACC-NO: 1977-29818Y

DERWENT-WEEK: 197717

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Etching solution and method for gallium phosphide - the  
soln. contg. hydrogen fluoride, hydrogen peroxide and  
sulphuric acid and used under visible-infrared radiation

PATENT-ASSIGNEE: MATSUSHITA ELEC IND CO LTD[MATU]

PRIORITY-DATA: 1975JP-0110218 (September 10, 1975)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<b><u>JP 52033847 A</u></b>	March 15, 1977	N/A	000	N/A
JP 80009462 B	March 10, 1980	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): C09K013/04, C23F001/00 , H01L021/30

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 52033847A

BASIC-ABSTRACT:

GaP single crystal is etched with the soln. under radiation of 4000-10000 A wave length, at room temp. -90 degrees C. The dislocation etch pits in (100) face of GaP can be observed and <100> direction can be easily distinguished.

In an example, the soln. contg. HF:H2O2:H2SO4 = 2:1:1 was kept at 65 degrees C plus-or-minus 5 degrees C. GaP single crystal was immersed in the soln. for 4 minutes under radiation of 4000-10000 angstroms wave length (10 Lux).

TITLE-TERMS: ETCH SOLUTION METHOD GALLIUM PHOSPHIDE SOLUTION CONTAIN HYDROGEN  
FLUORIDE HYDROGEN PEROXIDE SULPHURIC ACID VISIBLE INFRARED RADIATE

DERWENT-CLASS: L03

CPI-CODES: L03-D03C;



(4,000円) 特 許 願 (14)  
(特許法第38条ただし書の規定による特許出願)

昭和50年9月10日

特許庁長官殿

1 発明の名称

りん化ガリウムのエッチング方法およびりん化ガリウム用エッチング液

2 特許請求の範囲に記載された発明の数 2

3 発明者

住 所 神奈川県川崎市多摩区生田字大谷489番地  
氏 名 松下電器産業株式会社  
代表者 正 治  
(ほか1名)

4 特許出願人

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
名 称 (582) 松下電器産業株式会社  
代 表 者 松 下 正 治

5 代理人

〒571  
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社内  
氏 名 (5971) 弁理士 中 尾 敏 男  
(ほか1名)  
[連絡先電話(東京) 453-5111 特許部分室]

6 添付書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 図 面	1 通
(3) 委 任 状	1 通
(4) 願 書 副 本	1 通

明 細 書

1. 発明の名称

りん化ガリウムのエッチング方法およびりん化ガリウム用エッチング液

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも弗酸、過酸化水素、硫酸を含む混合液からなるエッチング液を用い、4000Å-10000Åの波長の光を照射しながら常温から80℃の温度範囲でエッチングを行なうことを特徴とするりん化ガリウムのエッチング方法。

(2) 少なくとも弗酸、過酸化水素、硫酸を含む混合液からなるりん化ガリウム用エッチング液。

3. 発明の詳細な説明

本発明はりん化ガリウム(GaP)単結晶のエッチング方法ならびにエッチング液に関するものであり、特にGaPの(100)面における転移などにもとづくエッチングにおいて(100)面内での2種類の<100>方向の性質の違いを明らかにすることを目的としたものである。

最近の半導体工業の進歩の多くは半導体材料の

性質、特に結晶性の向上によってもたらされたものである。そして結晶性の向上の原動力となったのは結晶の評価技術の進歩によるものである。評価技術としては半導体装置としての電気的な方法も必要であるが、より直接的には結晶転移の観察方法としての化学的エッチングの方法があり、半導体結晶の種類により、また結晶面の種類により各種のエッチング材料が開発されている。

ところで半導体工業は単元素半導体であるシリコン(Si)に食うところが多く、化合物半導体は未だに数々たる存在ではあるが、発光ダイオードを代表として徐々に増加しつつある。しかしこれらの化合物半導体の結晶性はSiとは比較できない程に転移などの欠陥が多く、結晶性の改良は今後の大きな課題である。例えば同じ発光ダイオード、砒化ガリウム(GaAs)レーザダイオードは素子特性の改善のために異種接合を含む構造を実現させて室温での連続的なレーザ発振を成功させたが、基板結晶にもとづく転移が劣化の原因となって長寿命化が難しく、実用できない状態にある。

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 52-33847

③公開日 昭52.(1977) 3.15

②特願昭 50-110218

②出願日 昭50.(1975) 9.10

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

6616 42  
6616 42

⑤2日本分類

12 A62  
12 A6

⑤1 Int.Cl<sup>2</sup>

C09K 13/04  
C23F 1/00

このように化合物半導体においても電子特性と結晶転移が密接な関係にあるにもかかわらず、化学エッチングによる特に(100)面での転移を観察するためのエッチング方法が明らかにされていない。この事情は赤色、黄色、および緑色発光ダイオードの材料であるGaPにおいても同様である。GaPの(111)面の転移に対しては例えばJ.A.P. 38, 2855 (1965年)に述べられている水(H<sub>2</sub>O)、硝酸銀(AgNO<sub>3</sub>)、三酸化クロム(CrO<sub>3</sub>)、弗化水素(HF)、よりなる通称A B液と呼ばれるもの、あるいはJ.A.P. 31, 611 (1960年)において述べられている通称R C液と呼ばれるものなどがある。しかしこれらは(100)面においては転移ビットを有効にエッチングできない。(100)用のエッチング液としてはH.C. CLARKE等によるJ. Materials Science 第8巻、1349~1354頁(1973年)に記載の塩化水素(HCl)、硝酸(HNO<sub>3</sub>)、臭素(Br)からなるエッチング液の報告があるが、発明者の実験では良好なエッチビットを観測できなかった。以上のような状況において本発明者らは各種の混合

液によるGaP(100)面のエッチング状態の比較検討を行ない弗化水素(HF)、過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)を含むものが有効に転移ビットを出現させることを見出した。

#### 実施例1

HF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を2:1:1の割合の溶液を65±5℃に保ち、この中にGaP(100)面上に液相エピタキシャル法により30μmのエピタキシャル層を持ったウェハ―を入れ、4分間エッチした。エッチング後水洗し光学顕微鏡により観察した。第1図はその顕微鏡写真である。(100)面の転移ビットの特徴である逆四角錐型のビットが形成されている。第2図、第3図は本実施例のエッチング液を用い、エッチング液の温度を変えて比較したものであり第2図は20±5℃、第3図は85±5℃においてそれぞれエッチングしたものである。なおエッチング時間は第1図と同様に4分間行なった。いずれの場合も400倍の拡大写真である。このようにエッチングは温度によっても変化する。第4図は本実施例のエッチング液を用いて、エ

ッチング液の温度変化に対するエッチング速度の変化を示したものである。第4図から明らかなようにエッチング液の温度が80℃では4ミクロン/毎分と転移のエッチングとしてはかなり早いことが明らかとなった。

以上のことから明らかなように本発明のエッチング方法は何ら特別な手段を要しない簡便な方法であるが(100)面の転移ビットにもとづく結晶評価法として優れた方法である。なお第1図にみられるように(100)面内での結晶の対称性の違いによりビットが正方形でなく、長方形となることから(100)面内での方位決定に有効に用いられることが明らかである。この場合のエッチング条件は第3図との比較から明らかなようにビットの形を長方形とするためには80℃以下でエッチングすることが望ましい。ただしこの条件はエッチング液の混合比を変えることにより変わることは明らかであり、方位の決定には長方形のビットを出すことが重要である。

#### 実施例2

第5図の写真は上記実施例と同一混合比のエッチング液を用い4000Å~10000Åの波長範囲の光を約10<sup>5</sup>ルクスの強さで照射しながら80℃で4分間エッチングしたものである。写真の倍率は200倍であるが、鮮明なエッチングが行われている。このことは転移の腐蝕が光の照射により加速されたものと理解できる。

したがって極く薄い結晶層の評価には光の照射が有効である。

以上の実施例ではエッチング液の混合比をHF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を2:1:1としたが他の混合比例例えば1:1:1, 1:1:2, あるいは1:4:4など可成りの組成の変更も可能であった。また本発明のエッチング液に水を添加してもビットを観察することができた。第1段にエッチング液の混合比を変えた時のエッチングレートの変化を示す。なお本発明は(100)面における転移ビットを観察すべくなされたが、本発明の方法はGaPの他の面例えば(111)面や(110)面においても従来の方法より優れた効果を示した。

以上要するに、本発明は弗化水素、過酸化水素、硫酸を少なくとも含む混合液を用いてエッチングするものでりん化ガリウムの転移密度検査用に用いることを目的とするものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

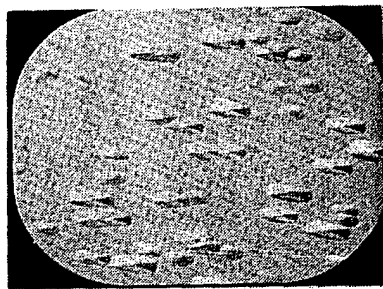
第1図、第2図、第3図および第5図は本発明の方法によりエッチングを行った場合のエッチング面のビットの状態を示した顕微鏡写真、第4図は本発明の方法によりエッチングを行った場合のエッチング液の濃度に対するエッチングレートの変化を示したものである。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

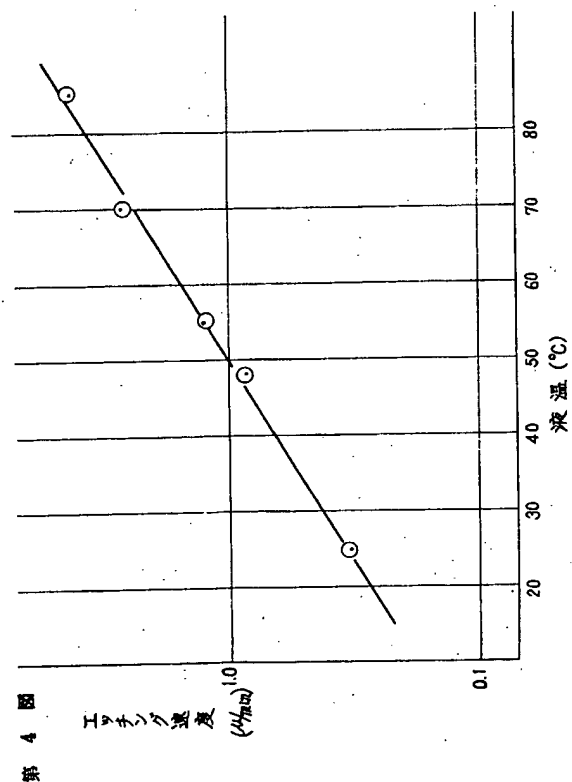
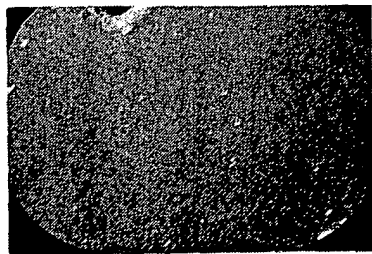
第1表

HF	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	光の照度 (Lux)	エッチング 時間(分)	エッチング 温度(℃)	エッチングレート ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	ビット状態
1	1	2		10 <sup>5</sup>	2	70	4	良
1	1	1		10 <sup>5</sup>	4	70	3	良
1	1	1	1	室内光	4	60	0.875	良
1	4	4		10 <sup>5</sup>	4	70	2.25	やや良
2	1	1		室内光	4	40	1	<110>方向 やや良
2	1	1		・	4	40	0.7	<100>方向 良
1	2	1		10 <sup>5</sup>	4	65	3	やや良
2	1	1		室内光	4	20	0.27	不

第1図



第2図



第4図

第 3 図

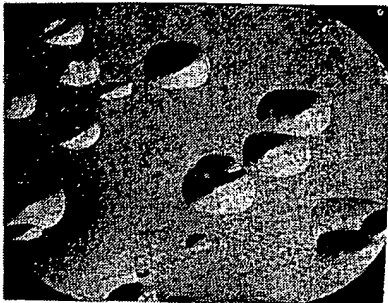


7 前記以外の発明者および代理人

(1) 発 明 者

住 所 神奈川県川崎市多摩区生田字大谷4896番地  
氏 名 松下電器産業株式会社 内 田 賢 弘 三

第 5 図



(2) 代 理 人

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
氏 名 松下電器産業株式会社内  
(6152) 弁理士 栗 野 重 孝